

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-295924

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int. CI.

G03G 9/083

G03G 9/08

(21)Application number : 10-104499

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 15.04.1998

(72)Inventor : NAKAMURA MINORU
KUROSE KATSUNOBU
YASUNO MASAHIRO
TSUTSUI CHIKARA
FUKUDA HIROYUKI

(54) ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPING MAGNETIC TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obviate the occurrence of toner splashing and spilling not only in a low-speed region but in a high-speed region as well by providing the toner with a specific surface characteristic and specifying the bulk density/true density and adhesion stress at the time of specific compression to specific ranges.

SOLUTION: The surface characteristic satisfies the equation; $D/d50 \geq 0.20$, where $D = 6/(\rho/s)$ (bulk density/true density (ρ) at the time of compression at $1 \text{ kg/cm}^2 \times 100 \geq 30$. The adhesion stress at the time of compression at 1 kg/cm^2 is specified to satisfy $\leq 6 \text{ g/cm}^2$. In the equation, D denotes an equiv. grain size (μm) from the BET surface area when the shape of the toner is assumed to be a sphere; d5 denotes a 50% relative grains size (μm) of a relative weight distribution by grain sizes; ρ denotes the true density (g/cm^3); S denotes the BET surface area rate (m^2/g), respectively. Magnetic powder, such as ferrite, magnetite, iron powder, coloring agents and other desired additives; for example, charge control agent and wax are mixed in and by the amts. and methods of the prior art and the mixture is then subjected to kneading, pulverizing and classifying to obtain particles having a desired grains size. These particles are subjected to instantaneous heat treatment. The grain size is preferably 4 to $10 \mu\text{m}$, more preferably 5 to $9 \mu\text{m}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-295924

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁸

G 0 3 G 9/083
9/08

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-104499

(22) 出願日 平成10年(1998)4月15日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 中村 稔

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 黒瀬 克宣

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用磁性トナー

(57) 【要約】

【課題】 球形トナーを用いつつ高画質を維持した状態で、低速領域だけでなく高速領域においても、トナー飛

$$D/d_{50} \geq 0.20 \quad \text{但し} \quad D = 6/(\rho \cdot S) \quad [I]$$

(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径(μm); d_{50} は粒径別相対重量分布の50%相対粒径(μm); ρ は真密度(g/cm^3); SはBET比表面積(m^2/g)をそれぞれ表す。); ($1\text{Kg}/\text{cm}^2$ 圧縮時の

散やこぼれの発生のない磁性トナーを提供すること。

【解決手段】 表面性状が以下の条件式(I):

かさ密度/真密度(ρ) $\times 100 \geq 30$; および $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ 圧縮時の付着応力が $6\text{g}/\text{cm}^2$ 以下を満たすことを特徴とする磁性トナー。

【特許請求の範囲】

$$D/d50 \geq 0.20 \quad \text{但し}$$

(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径(μm);d50は粒径別相対重量分布の50%相対粒径(μm); ρ は真密度(g/cm^3);SはBET比表面積(m^2/g)をそれぞれ表す。);($1\text{kg}/\text{cm}^2$ 圧縮時のかさ密度/真密度(ρ)) $\times 100 \geq 30$;および $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 圧縮時の付着応力が $6\text{g}/\text{cm}^2$ 以下を満たすことを特徴とする磁性トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電印刷等に用いられる静電潜像現像用磁性トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】静電潜像の現像方式としては、キャリアとトナーからなる二成分現像剤を使用する二成分現像方式、およびキャリアを使用せず一成分トナーを使用する一成分現像方式等が知られている。

【0003】二成分現像方式においては、トナーをキャリアと混合攪拌することによりトナーを摩擦帯電させているが、混合攪拌の際にトナー組成物がキャリアに付着し、キャリアのトナーに対する荷電性能を劣化させるスベントの問題が生じてしまう。このようなスベントによりキャリアが劣化すると、荷電性能の劣化したキャリアが引き続きトナーの摩擦帯電に供させるため、トナーの帯電量が低下してしまいトナー飛散、こぼれ等の問題が生じてしまう。

【0004】これに対して、一成分現像方式は、キャリアを使用しない現像方式であるため、上述したスベントの問題が本質的に発生しない方式であり、例えば、磁性トナーを使用し且つ内部に磁石ローラを内蔵した現像スリーブを備え、この現像スリーブの回転により磁性トナーを搬送し、この磁性トナーを現像スリーブとトナー規制ブレードとの圧接間隙を通過させることにより、感光体と現像スリーブとの間隙よりも薄い荷電磁性トナー薄層を現像スリーブ上に形成し、交流バイアスの印加によって磁性トナーを飛翻させて感光体上に形成された静電荷像を現像する非接触現像方法が知られている。

【0005】このような磁性一成分トナーを用いた非接触現像方式においては、現像スリーブ上に均一な薄層を形成することが極めて重要である。即ち交流バイアスを利用した非接触現像では均一な薄層が形成されなければトナーに均一な飛翔力が与えられず、カブリ、濃度ムラ等の画像上に悪影響を及ぼす。

* * 【請求項1】 表面性状が以下の条件式〔I〕:

$$D=6/(\rho \cdot S) \quad [I]$$

※【0006】また、磁性トナーの荷電および現像スリーブ上への磁性トナー薄層の形成は何れもトナー規制ブレードの圧接部においてなされるため、トナーに対し大きなストレスがかかる。このストレスによって後処理剤の埋没やトナーが解砕されることによる小径成分の発生などによって流動性が悪化し、トナー薄層形成能力が低下して薄層ムラが生じて良好な現像が行われなかった。

10 【0007】近年、複写機およびプリンタの高精細化、高画質化が求められており、トナーの小径化が求められている。また同時に高速化とともに、消費電力の低減による低温定着性が求められている。

【0008】このような問題を解決するため、更には上記の要求を満たすため、近年トナー形状を球形化する技術が開発されている。トナーを球形化することによって上記ストレスによるトナーの解砕が軽減され小径成分の発生が抑制されるとともに、小径化による流動性低下の抑制が可能となる。

20 【0009】具体的には懸濁重合や乳化重合などによって湿式中で球形トナーを製造する方法(特開平1-257857号公報)や粉碎トナーを熱処理することによって球形化する技術(特公平4-27897号公報)(特開平6-317928号公報)が提案されている。このような従来の方法によっても表面状態を改質でき、トナーとしての性能向上を図ることができた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高画質化とともに高速化を達成するためには、マシンの改良も必要となるが、それにも増して、トナーの機能向上を図ることが重要となっている。磁性一成分現像方法において、高速化するとトナーにスリーブからの拘束力よりも大きい遠心力が働きトナー飛散を起こしやすくなり、小径化すると粒子1個当たりの磁気力が弱まるためその傾向はより顕著となる。

【0011】本発明は、上述の問題点に鑑みて成されたもので、球形トナーを用いつつ高画質を維持した状態で、低速領域だけでなく高速領域においても、トナー飛散やこぼれの発生のない磁性トナーを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は 表面性状が以下の条件式〔I〕:

$$D=6/(\rho \cdot S) \quad [I]$$

★/ cm^2 圧縮時の付着応力が $6\text{g}/\text{cm}^2$ 以下を満たすことを特徴とする磁性トナーに関する。

【0013】本発明のトナー粒子は、表面性状が以下の条件式〔I〕:

(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径(μm);d50は粒径別相対重量分布の50%相対粒径(μm); ρ は真密度(g/cm^3);SはBET比表面積(m^2/g)をそれぞれ表す。);($1\text{kg}/\text{cm}^2$ 圧縮時のかさ密度/真密度(ρ)) $\times 100 \geq 30$;および $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 圧縮時の付着応力が $6\text{g}/\text{cm}^2$ 以下を満たすことを特徴とする磁性トナーに関する。

※

★50

$$D/d50 \geq 0.20 \quad \text{但し} \quad D = 6 / (\rho \cdot S) \quad [I]$$

(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径(μm); d50は粒径別相対重量分布の50%相対粒径(μm); ρ は真密度(g/cm^3); SはBET比表面積(m^2/g)をそれぞれ表す。)を有することにより表面平滑性は非常に高く、細孔やわれが少なくなり、規制部材圧接が原因の微粉発生を防止できる。

【0014】そのような性状を得るためには、バインダー樹脂、フェライト、マグネタイト、鉄粉等の磁性粉、着色剤、その他所望の添加剤、例えば帯電制御剤、ワックスを、従来からの量、方法で混合、混練、粉碎、分級し、所望の粒径を有する粒子を得、本発明においては、10 以上のようにして得られた粒子を瞬間加熱処理することが有効である。

【0015】粒径としては4~10 μm 、好ましくは5~9 μm である。この段階で得られる粒子は瞬間加熱処理された後でも、その粒径分布はほとんど変わらない。

【0016】分級工程は、本発明での瞬間加熱処理を施した後、行っても良い。この際、粉碎工程で使用する粉碎装置として被粉碎粒子を球形化できる粉碎装置を用い20 ることにより、この後で処理する瞬間的熱処理の制御が行いやすくなる為好ましい。このような装置として、イノマイザーシステム(ホソカワミクロン社製)、クリプトロンシステム(川崎重工業社製)等を挙げることができる。また、分級工程で使用する分級装置として被処理粒子を球形化できる分級装置を用いることにより、円形度等の制御が容易になる。このような分級装置としてティープレックス型分級機(ホソカワミクロン社製)等を挙げることができる。

【0017】また、本発明で示してなる瞬間加熱処理と30 組み合わせる各種現像剤の表面改質装置における各種処理と組み合わせても良い。これら表面改質装置としては、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、クリプトロンコスモスシステム(川崎重工業社製)、イノマイザーシステム(ホソカワミクロン社製)等の高速気流中衝撃法を応用した表面改質装置、メカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン社製)、メカノミル(岡田精工社製)等の乾式メカノケミカル法を応用した表面改質装置、ディスパーコート(日清エンジニアリング社製)、コートマイザー(フロイント産業社製)の湿式40 コーティング法を応用した表面改質装置を適宜、組み合わせ使用できる。

【0018】本発明により、瞬間的加熱処理を施すことにより、混練-粉碎法で得られた磁性トナー粒子の形状を球状でかつ均一な形状に制御し、さらには、トナーの表面に有する細孔を低減し、平滑性を上げることができる。このことにより帯電の均一性ならびに画像性能に優れ、また、現像剤中の特定の粒径・形状、また、特定の帯電量を有するトナーから先に消費されるといった選択現像が発生せず、長期的に安定した画像性能を達成* 50

*するトナーを提供できる。

【0019】また、近年要求の高い、高画質、低消費(色材高充填型)、省エネルギー定着方式に適した低軟化点のバインダー樹脂を主成分とし、色材部数を高充填した小粒径トナーにおいても、トナー担持体(キャリア、現像スリーブ、現像ローラー等)、感光体、転写部材に対する付着性移動性に優れる為、流動性に優れ、帯電の均一性が向上され、長期的に渡って安定した耐久特性を有する。

【0020】また上記のような瞬間加熱処理を施すことにより、磁性粒子のバインダー樹脂が溶融されて球形化されてなり、表面に露出している磁性粉がなくなると共に、遊離の微粉が磁性粒子表面に固定化され、細孔等の少ない平滑性の高い表面性状を有する。

【0021】従来、熱による表面改質を行う例は知られているが、熱風流が循環している中に現像剤を供給してなるものが多い。これでは、現像剤同士が凝集しやすく、処理した後の形状もバラツキが大きくなる。また、熱風気流中に現像剤粒子を分散供給させることにより、現像剤粒子の表面を溶融させ、瞬時に現像剤粒子を球形化処理する方法が知られている。さらに、現像剤粒子の熱風中での分散状態を向上させる目的で予め、疎水性シリカ等で表面処理しておくことも知られている。しかしながら、これらの方法を持ってしても、現像剤特性を飛躍的に向上させるべく、球形度とその均一性を達成できなかった。

【0022】本発明において使用する瞬間的加熱処理は、熱風中にトナー粒子を圧縮空気により分散噴霧することにより、現像剤が熱により表面改質され、従来の方法をもっても達成できなかった表面性状、球形度とその均一性を達成するものである。

【0023】瞬間的加熱処理を行なう装置の概略構成図を図1および図2を用いて説明する。図1に示す如く、熱風発生装置101にて調製された高温高圧エア(熱風)は導入管102を経て熱風噴射ノズル106より噴射される。一方、トナー粒子105は定量供給器104から所定量の加圧エアによって導入管102'を経て搬送され、前記熱風噴射ノズル106の周囲に設けられた試料噴射室107へ送り込まれる。

【0024】試料噴射室107は、図2に示す如く、中空のドーナツ形状をしており、その内壁には複数の試料噴射ノズル103が等間隔に配置されている。試料噴射室107へ送り込まれたトナー粒子は、噴射室107で拡散して均等に分散した状態となり、引き続き送り込まれてくるエアの圧力によって複数の試料噴射ノズル103から熱風気流中へ噴射される。

【0025】また、試料噴射ノズル103の噴出流が熱風気流を横切ることがないように試料噴射ノズル103に所要の傾きを設けておくことが好ましい。具体的

は、トナー噴出流が熱風気流にある程度沿うように噴射することが好ましく、トナー噴出流と熱風気流の中心領域の流れ方向なす角度が $20 \sim 40^\circ$ 、好ましくは $25 \sim 35^\circ$ が好ましい。 40° よりも広いとトナー噴出流が熱風気流を横切るように噴射されることになり、他のノズルから噴射されたトナー粒子と衝突してトナー粒子の凝集が発生し、一方、 20° よりも狭いと熱風中に取り込まれないトナー粒子が発生し、トナー粒子の形状が不均一となる。

【0026】また、試料噴射ノズル103は複数本必要であり、少なくとも3本以上、4本以上が好ましい。複数本の試料噴射ノズルを使用することによって熱風気流中へのトナー粒子の均一な分散が可能となり、トナー粒子1つ1つの加熱処理を確実に行うことができる。試料噴射ノズルから噴出された状態としては、噴出時点で広く拡散し、他のトナー粒子と衝突することなく熱風気流全体へ分散されることが望ましい。

【0027】このようにして噴射されたトナー粒子は高温の熱風と瞬間的に接触して均質に加熱処理される。ここで瞬間的とは、処理温度並びにトナー粒子の熱風気流中での濃度により異なるが、必要なトナー粒子の改質(加熱処理)が達成され、かつトナー粒子同士の凝集が発生しない時間であり、通常2秒以下、好ましくは1秒以下がよい。この瞬間的時間は、トナー粒子が試料噴射ノズルから噴射され、導入管102'に導入されるまでのトナー粒子の滞留時間として表わされる。この滞留時間が2秒を越えると合一粒子が発生しやすくなる。

【0028】次いで、瞬間加熱されたトナー粒子は直ちに冷却風導入部108から導入される冷風によって冷却され、装置器壁へ付着したり粒子同士凝集したりすることなく導入管102'を経てサイクロン109により捕集され、製品タンク111に貯まる。トナー粒子が捕集された後の搬送エアはさらにバグフィルター112を通過して微粉が除去された後、ブローア113を経て大気中へ放出される。なお、サイクロン109は、冷却水が流れている冷却ジャケットを設け、トナー粒子の凝集を防止することが好ましい。

【0029】その他、瞬間的加熱処理を行うに重要な条件としては、熱風風量、分散風量、分散濃度、処理温度、冷却風温度、吸引風量、冷却水温度である。

【0030】熱風風量とは、熱風発生装置101により供給される熱風の風量である。この熱風風量は、多くする方が熱処理の均一性、処理能力を向上させる意味で好ましい。

【0031】分散風量とは、加圧エアによって、導入管102'に送り込まれる風量のことであり、その他の条件にもよるが、この分散風量は、押さえて熱処理した方が、トナー粒子の分散状態が向上、安定する為好ましい。

【0032】分散濃度とは、熱処理領域具体的にはノズ

ル吐出領域でのトナー粒子の分散濃度をいう。好適な分散濃度はトナー粒子の比重によって異なり、分散濃度を各トナー粒子の比重で割った値が、 $50 \sim 300 \text{ g/m}^3$ 、好ましくは $50 \sim 200 \text{ g/m}^3$ で処理することが好ましい。

【0033】処理温度とは、熱処理領域での温度をいう。熱処理領域では中心から外側に向け温度勾配が実状存在するが、この温度分布を低減して処理することが好ましい。装置面からは、スタビライザー等により風を安定化層流状態で供給する事が好ましい。分子量分布のシャープなバインダー樹脂、例えば重量平均分子量/数平均分子量が $2 \sim 20$ を有するバインダー樹脂を使用してなる非磁性トナーにおいては、バインダー樹脂のガラス転移点 $+10^\circ\text{C}$ 以上～ガラス転移点 $+300^\circ\text{C}$ のピーク温度範囲で処理することが好ましい。より好ましくはバインダー樹脂のガラス転移点 $+120^\circ\text{C}$ 以上～ガラス転移点 $+250^\circ\text{C}$ のピーク温度範囲で処理する。なお、ピーク温度範囲とはトナーが熱風と接触する領域での最高温度をいう。

【0034】分子量分布の比較的広いタイプのバインダー樹脂、例えば重量平均分子量/数平均分子量が $30 \sim 100$ を有するバインダー樹脂を使用してなる非磁性トナーにおいては、バインダー樹脂のガラス転移点 $+10^\circ\text{C}$ 以上～ガラス転移点 $+300^\circ\text{C}$ のピーク温度範囲で処理することが好ましい。さらに好ましくはバインダー樹脂のガラス転移点 $+150^\circ\text{C}$ 以上～ガラス転移点 $+280^\circ\text{C}$ のピーク温度範囲で処理する。これは、トナーの形状並びに表面の均一性を向上させる為には、バインダー樹脂の高分子量領域の改質をも達成できるよう高めの処理温度に設定する必要があるが生じる為である。しかしながら、処理温度を高めに設定すると逆に合一粒子が発生しやすくなる為、熱処理前の流動化処理を多めに設定する、処理時の分散濃度を低めに設定する等のチューニングが必要となる。

【0035】トナー粒子にワックスを添加すると合一粒子が発生しやすくなる。そのため、熱処理前の流動化処理(特に大粒径成分の流動化剤)を多めに設定する。処理時の分散濃度を低めに設定する等のチューニングが形状並びに形状のバラツキを押さえた均一なトナー粒子を得る上で重要となる。この操作は分子量分布の比較的広いタイプのバインダー樹脂を使用しているときや、球形度を高めようとして、処理温度を高めに設定するときにより重要となる。

【0036】冷却風温度とは、冷却風導入部108から導入される冷風の温度である。トナー粒子は瞬間的加熱処理後、トナー粒子の凝集あるいは合一が発生しない温度領域まで瞬時に冷却すべく、冷却風によりガラス転移点以下の雰囲気下に戻ることが好ましい。この為、冷却風の温度は、 25°C 以下、好ましくは 15°C 以下、さらに好ましくは、 10°C 以下で冷却する。しかしながら、

必要以上に温度を下げると条件によっては結露が発生する可能性があり、逆に副作用が生じるので注意が必要である。かかる瞬間的加熱処理では、次に示す装置内の冷却水による冷却と併せて、バインダ樹脂が熔融状態にある時間が非常に短い為、粒子相互および熱処理装置の器壁への粒子付着がなくなる。この結果、連続性生産時の安定性に優れ、製造装置の清掃頻度も極端に少なくでき、また、収率を高く安定的に制御できる。

【0037】吸引風量はブロアー113により処理されたトナー粒子をサイクロンに搬送するためのエアをいう。この吸引風量は、多くする方が、トナー粒子の凝集性を低減させる意味で好ましい。

【0038】冷却水温度とは、サイクロン109、114ならびに導入管102でに設けられている冷却ジャケット内の冷却水の温度をいう。冷却水温度は、25℃以下、好ましくは15℃以下、さらに好ましくは10℃以下である。

【0039】球形度(円形度)が高く、かつ、形状のバラツキを小さく押さえる為には、さらに以下の工夫を施すことが好ましい。

【0040】①熱風気流中に供給するトナー粒子量を一定に制御し、脈動等が発生させないこと。このためには、

(i)図1中115で使用されるテーブルフィーダーおよび振動フィーダー等を複数種組み合わせ使用して、定量供給性を高める。テーブルフィーダーおよび振動フィーダーを使用して、精度の高い定量供給を行うことができれば、微粉碎あるいは分級工程を連結し、そのままオンラインで熱処理工程にトナー粒子を供給することも可能となる；

【0041】(ii)トナー粒子を圧縮空気で供給後、熱風中に供給する前に、トナー粒子を試料供給室107内で再分散させ、均一性を高める。例えば、二次エアにより再分散させる、バッファ部を設けてトナー粒子の分散状態を均一化する、または同軸二重管ノズル等で再分散させる等の手段を採用する；

【0042】②熱風気流中に噴霧供給した際のトナー粒子の分散濃度を最適化かつ均一に制御すること。このためには、

【0043】(i)熱風気流中への供給は、全周方向から均一に、かつ、高分散状態で投入する。より具体的には分散ノズルから供給する場合には、スタビライザ等を有するノズルを使用し、個々のノズルから分散されるトナー粒子の分散均一性を向上させる；

【0044】(ii)熱風気流中のトナー粒子の分散濃度を均一化する為、ノズル本数は、前記したように少なくとも3本以上、好ましくは、4本以上とできる限り多くし、かつ、全周方向に対して、対称形で配置する。360度全周領域に設けられたスリット部から均一にトナー粒子を供給してもよい；

【0045】③すべての粒子に対して、均一な熱エネルギーがかかる様、トナー粒子が処理される領域での熱風の温度分布がなき様制御され、かつ、熱風が層流状態に制御されていること。このためには、

【0046】(i)熱風を供給する熱源の温度バラツキを低減すること；

(ii)熱風供給前の直管部分をできる限り長くしたりする。または、熱風供給口付近に熱風を安定化させる為のスタビライザを設けることも好ましい。さらに、図1に例示した装置構成は、開放系であり、そのため外気と接する方向に熱風が拡散する傾向にある為、熱風の供給口を必要に応じて絞っても良い；

【0047】④トナー粒子が熱処理中に均一分散状態が保持できるだけの流動化処理されていること。このためには、

(i)トナー粒子の分散・流動性を確保する為、トナー粒子の粒径の1/20以下、好ましくは、1/50以下各種有機/無機微粒子を使用することが好ましい。

【0048】無機の微粒子としては、炭化けい素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクトム等の各種炭化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等のホウ化物、酸化物、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸、滑石、ベントナイト等の各種非磁性無機微粒子を単独あるいは組み合わせ用いることができる。特にシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛等の無機微粒子においては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコンオイル、シリコンワニス等の従来から使用されている疎水化処理剤、さらにはフッ素系シランカップリング剤、またはフッ素系シリコンオイル、さらにアミノ基や第4級アルミニウム塩基を有するカップリング剤、変性シリコンオイル等の処理剤で公知の方法で表面処理されていることが好ましい。

【0049】有機微粒子としては乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非水分散重合法等の湿式重合法、気相法等により造粒した、スチレン系、(メタ)アクリル系、ベンゾグアナミン、メラミン、テフロン、シリコン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種有機微粒子を用いることもできる。この有機微粒子はクリーニング助剤としての機能も有する。

【0050】チタン酸金属塩等の比較的大径の無機微粒子ならびに各種有機微粒子は、疎水化処理してもしなくても良い。これら流動化剤の添加量は、熱処理前の添加量として、現像剤粒子100重量部に対して、0.1～6重量部、好ましくは、0.5～3重量部添加されるが、熱処理前と後述する熱処理後で適宜添加量を調整して使用することが好ましい。

【0051】特に、一次粒子の平均径が20nm以下(BET比表面積が100m²/g以上)の疎水化処理されてなる無機微粒子(特に疎水性シリカ微粒子)が好ましい。

【0052】(ii)分散・流動性を向上させる為の混合処理は、トナー粒子表面に均一かつ強く固定化されない付着した状態で存在することが好ましい；

【0053】⑤トナー粒子表面が熱を受けた時点でもトナー粒子表面に各トナー粒子間のスペーサ効果が保持でき軟化しない粒子がトナー粒子表面に存在させること。このためには；

【0054】(i)上記④で示した各種有機/無機微粒子と比較して大きい粒径を有し、かつ、処理温度で軟化しない微粒子を添加することが好ましい。トナー粒子表面の本粒子の存在により、熱を受け始めた後においても、トナー粒子表面が完全な樹脂成分のみの表面とはな*

$$D/d50 \geq 0.20 \quad \text{但し} \quad D = 6/(\rho \cdot S) \quad [I]$$

(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径(μm)；d50は粒径別相対重量分布の50%相対粒径(μm)；ρは真密度(g/cm³)；SはBET比表面積(m²/g)をそれぞれ表す。)を満たす磁性トナーであり、円形度が高く、形状均一性に優れた磁性トナーが得られる。望むべくは、平均円形度が0.950以上、かつ平均円形度の標準偏差が0.040以下とすることである。

【0059】D/d50は、トナー粒子表面あるいは内部に細孔の存否を示す指標であり、上記値を有するトナーであれば、細孔部を中心にしてトナーが割れたり、凹部に外添剤として加えられる流動化剤であるシリカ等が埋め込まれたり、また凸部が削られて微粉が発生するなどの不都合が生じない。

【0060】BET比表面積は、フローソープ2300型(島津製作所社製)で測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということを意味しない。

【0061】粒径別相対重量分布(d50)は、コールタマルチサイザ；コールタカウンタ社製により測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということを意味しない。

【0062】真密度(ρ)は、空気比較式比重計；ベックマン社製)により測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということを意味しない。

* らず、トナー粒子間においてスペーサ効果をもたらし、トナー粒子同士の凝集・合一を防止する；

【0055】(ii)上記④で示してなる流動化剤の内、大径粒子としては、一次粒子の平均径が20nmより大きく、好ましくは25nmより大きく、BET比表面積が90m²/g以下、好ましくは70m²/g以下の粒子を使用する。大径粒子の添加量はトナー粒子100重量部に対して、0.05～5重量部、好ましくは、0.3～3重量部添加される。

10 【0056】⑥熱処理品の捕収は、熱を発生させないよう制御されてなること。このためには；

(i)熱処理ならびに冷却されてなる粒子は、配管系(特にアール部分)ならびに通常トナー粒子の捕収で使用されているサイクロンで発生する熱を押さえる為、チラーでの冷却をすることが好ましい。

【0057】⑦熱の処理に寄与できる樹脂成分が少なく、また比較的比重の大きい磁性トナーの処理においては、熱処理される空間を円筒状に囲い、実質的に処理される時間を増加させたり、複数回の処理を行うことが好ましい。

20 【0058】上記のような瞬間加熱処理を適宜行うことにより、表面性状が以下の条件式[I]：

※【0063】平均円形度とは次式：

【数1】

$$\text{平均円形度} = \frac{\text{粒子の投影面積に等しい円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

により算出される値の平均値であり、「粒子の投影面積に等しい円の周囲長」および「粒子投影像の周囲長」はフロー式粒子像分析装置(FPIA-1000またはFPIA-2000；東亜医用電子株式会社製)を用いて水分散系で測定を行って得られる値をもって示している。1に近い程、真球に近いことを示している。このように平均円形度は、「粒子の投影面積に等しい円の周囲長」および「粒子投影像の周囲長」から求められるため、当該値はトナー粒子の形状、すなわち粒子表面の凹凸状態を正確に反映する指標となる。また、平均円形度はトナー粒子3000個の平均値として得られる値であるため、本発明における平均円形度の信頼性は極めて高い。なお、本明細書中において、平均円形度は上記装置によって測定されなければならないというわけではなく、原理的に上式に基づいて求めることができる装置であればいかなる装置によって測定されてもよい。

【0064】また、円形度の標準偏差は円形度分布における標準偏差を指し、当該値は上記フロー式粒子像分析装置によって平均円形度と同時に得られる。当該値が小さいほどトナー粒子形状がそろっていることを意味する。

※50 【0065】上記のような瞬間加熱処理を行い、トナー

11

表面性状、トナーの形状の均一性は、トナー形成に用いられる一般的熱可塑性樹脂を使用することができるが、本発明においては、ガラス転移点が50〜75℃、軟化点が80〜160℃、数平均分子量が1000〜3000および重量平均分子量/数平均分子量が2〜100である樹脂を用いることが好ましい。より好ましくは、ガラス転移点50〜75℃、軟化点80〜150℃、数平均分子量1000〜10000および重量平均分子量/数平均分子量が3〜100である樹脂を使用するのがよい。

【0066】トナーバインダ樹脂成分としては、より望ましくは、上記特性を有し、酸価(2〜50KOHmg/g、好ましくは3〜30KOHmg/g)のポリエステル系樹脂を使用する。このような酸価を有するポリエステル系樹脂を用いることによって、カーボンブラックを含む各種顔料や荷電制御剤の分散性を向上させるとともに、十分な帯電量を有するトナーとすることができる。酸価が2KOHmg/gより小さくなると上述した効果が小さくなり、また酸価が50KOHmg/gより大きくなると環境変動、特に湿度変動に対するトナー帯電量の安定性が損なわれる。

【0067】本発明において、定着性を向上させ且つ耐オフセット性を向上させるため、ポリエステル系樹脂として軟化点の異なる2種類のポリエステル系樹脂を使用することが好ましい。定着性を向上させるために軟化点が95〜120℃の第1ポリエステル系樹脂を使用し、耐オフセット性を向上させるために軟化点が130〜160℃の第2ポリエステル系樹脂を使用する。この場合に第1ポリエステル樹脂の軟化点が95℃より低くなると耐オフセット性が低下したりドットの再現性が低下し、120℃より高いと定着性向上の効果が不十分となる。また第2ポリエステル系樹脂の軟化点が130℃より低いと耐オフセット性向上の効果が不十分となり、160℃より高くなると定着性が低下する。このような観点からより好ましい第1ポリエステル系樹脂の軟化点は100〜115℃で、第2ポリエステル系樹脂の軟化点は135〜155℃である。また第1および第2ポリエステル系樹脂のガラス転移点は50〜75℃、好ましくは55〜70℃とすること望ましい。これはガラス転移点が低いとトナーの耐熱性が不十分となり、また高すぎると製造時の粉砕性が低下し生産効率が低くなるためである。

【0068】第1ポリエステル系樹脂としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重縮合させて得られたポリエステル樹脂、特に多価アルコール成分としてビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を主成分とし、多価カルボン酸成分としてテレフタル酸、フマル酸、ドデセニルコハク酸、ベンセントリカルボン酸のみからなる群より選択される少なくとも1種を主成分として用いて得られたポリエステル樹脂が好ましい。

12

【0069】また、第2ポリエステル系樹脂としては、ポリエステル樹脂の原料モノマーと、ビニル系樹脂の原料モノマーと、両方の樹脂の原料モノマーと反応する両反応性モノマーとの混合物を用い、同一容器中でポリエステル樹脂を得る縮重合反応およびビニル系樹脂を得るラジカル重合反応を並行して行わせて得られたポリエステル系樹脂がワックスの分散性、トナーの強靱性、定着性、耐オフセット性を向上させる観点から好ましい。第2ポリエステル系樹脂中のビニル系樹脂の含有量は5〜40重量%、好ましくは10〜35重量%とする。これはビニル系樹脂の含有量が5重量%より低いとトナーの定着強度が低下し、40重量%を超えると耐オフセット性やトナーの強靱性の低下、負の帯電レベルの低下等が生じ易くなる。また、トナーにワックスを含有させた場合にはビニル系樹脂の含有量が5重量%より低いとポリエチレンワックスの分散性が低下し、40重量%を超えるとポリプロピレンワックスの分散性が低下する傾向がある。

【0070】第1ポリエステル系樹脂と第2ポリエステル系樹脂との重量比は7:3〜2:8、好ましくは6:4〜3:7とすることが好ましい。第1ポリエステル系樹脂と第2ポリエステル系樹脂とをこのような範囲で使用することにより、トナーとして定着時のつぶれによる広がり小さくドット再現性に優れており、さらに低温定着性に優れ低速および高速の画像形成装置においても優れた定着性を確保することができる。また、両面画像形成時(定着機を2度通過時)にも優れたドット再現性を維持することができる。第1ポリエステル系樹脂の割合が上記範囲より少ない場合は、低温定着性が不十分となり幅広い定着性を確保できなくなる。また、第2ポリエステル系樹脂の割合が上記範囲より少ない場合は、耐オフセット性が低下するとともに定着時のトナーのつぶれが大きくなりドット再現性が低下する傾向がある。

【0071】その他、エポキシ系樹脂も好適に使用できる。本発明で使用されるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの重縮合物などが好適に使用できる。例えば、エポミックR362、R364、R365、R367、R369(以上 三井石油化学工業社製)、エポトートYD-011、YD-012、YD-014、YD-904、YD-017(以上 東都化成社製)、エピコート1002、1004、1007(以上 シエル化学社製)等、市販のものも使用できる。

【0072】なお、本発明において樹脂の軟化点はフローテスター(CFT-500:島津製作所社製)を用い、ダイスの細孔(径1mm、長さ1mm)、加圧20kg/cm²、昇温速度6℃/minの条件下で1cm³の試料を熔融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とした。ガラス転移点は示差走査熱量計(DSC-200:セイコー電子社製)を用いて、

リファレンスをアルミナとし、10mgの試料を昇温速度10℃/minの条件で20～120℃の間で測定し、メイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移点とした。酸価は、10mgの試料をトルエン50mlに溶解し、0.1%のブロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用いて、予め標準されたN/10水酸化カリウム/アルコール溶液で滴定し、N/10水酸化カリウム/アルコール溶液の消費量から算出した値である。また分子量(数平均分子量、重量平均分子量)はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりスチレン換算により算出した値を示している。

【0073】本発明においては熱処理を施したトナー粒子に外添剤を添加し、

(1Kg/cm²圧縮時のかさ密度/真密度(ρ)) \times 100

で表される値が30以上、;および1Kg/cm²圧縮時の付着応力が6g/cm²以下、好ましくは5.8以下となるように調整する。こうすることにより、トナー同士の凝集を低減することができ、また規制時の状態と同等の1Kg/cm²の圧縮状態にかさ密度を調整することにより、像担持体上においてトナー付着量をより均一で薄層に形成することができ、トナー飛散を防ぐことができる。上記のような調整は、先の瞬間加熱処理でトナーの形状、形状分布、トナー表面の性状特性とあいまって、外添剤の添加量等の処理条件により達成できる。

【0074】1Kg/cm²圧縮時のかさ密度は、粉体層の圧縮・引張特性計測装置(アグロボット:ホソカワミクロン社製)を用い、下記条件下で上下2分割の円筒セル内に一定量の粉体を充填し、上部セルを垂直方向から圧縮し粉体を一定の圧縮応力下で保持した後に、その圧縮された粉体の占める体積から計算された密度(g/cm³)である。

【0075】測定条件:

サンプル量:圧縮時において10cm³になるよう調整

環境温度:23℃

湿度:50%

セル内径:25mm

セル温度:25℃

バネ線径:1.0mm

圧縮速度:0.1mm/sec

圧縮応力:1Kg/cm²

圧縮保持時間:60秒

【0076】付着応力は、かさ密度を測定する装置と同じ装置を用い、下記条件下で粉体を1Kg/cm²の圧力下で保持した後、上部セルを持ち上げ粉体層が破断されたときの最大引張応力(g/cm²)をいう。加圧時におけるトナー同士の凝集性を表す。

【0077】測定条件:

サンプル量:圧縮時において10cm³になるよう調整

環境温度:23℃

湿度:50%

セル内径:25mm

セル温度:25℃

バネ線径:1.0mm

圧縮速度:0.1mm/sec

圧縮応力:1Kg/cm²

圧縮保持時間:60秒

引張速度:0.4mm/sec

【0078】なお、上記かさ密度、付着応力は、上記と同様の原理法則によって求められるのであれば、特に上記機種で測定されなければならないということを意味しない。

【0079】外添剤としては、熱処理前に添加するのに使用するものと同様の無機微粒子、例えば、シリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛等がチタン酸ストロンチウム等あるいは有機微粒子を使用することができ、トナー粒子100重量部に対して、0.1～5重量部、好ましくは0.5～3重量部添加される。これらの微粒子は比較的大径のチタン酸金属塩は疎水化処理をしていなくても使用できるが、シランカップリング剤等で表面疎水化処理されていることが好ましい。

【0080】特に、本発明において、BET比表面積が、100m²/g以上の疎水化されたシャープな粒径分布を持つ第1の無機微粒子と、この無機微粒子よりも大きく疎水化された第2の無機微粒子を添加することが好ましい。そうすることにより、付着応力、かさ密度を調整しやすい。このように大小両微粒子を添加する場合は、大粒径粒子の添加量はトナー粒子100重量部に対して0.2～5重量部、好ましくは0.3～3重量部添加するようにする。

【0081】以上のようにして得られるトナーは、現像装置がトナー規制ブレードと現像スリーブとの圧接部を通過させることによりトナーの帯電が行われる1成分現像方式に有効に使用され得る。また、現像の方法は接触現像、非接触現像いずれの場合にも好適に使用できる。

【0082】一例として、本発明のトナーが有効に使用される、非接触1成分現像方法を図3に示す画像形成装置を用いて説明する。

【0083】図3に示すように、現像剤を搬送させる現像剤搬送部材(511)として複数のN₁S₁N₂S₂を有するマグネットローラーが(511a)が内周側に設けられた円筒状の現像スリーブ(511)を用い、この現像スリーブ(511)を、現像領域において像担持体である感光体(501)と適切な間隔(Ds)を介して対向する様にして回転可能に保持されている。

【0084】そして、この現像剤担持体511が像担持体501と対向する現像領域と反対側における装置本体510内に現像剤512を収容させると共にアジテーター513を設け、このアジテーター513を回転させて装置本体510内に収容された現像剤磁性トナー512

15

を上記の現像剤担持体511の表面に供給するようにしている。そして、この現像剤担持体511を回転させ、上記のように表面に供給された現像剤512をこの現像剤担持体511により像担持体501と対向する現像領域に搬送させる途中において、装置本体510内に設けられた規制部材515をこの現像剤担持体511の表面に圧接させ、この現像剤担持体511によって現像領域に搬送される現像剤512の量を規制すると共に、この現像剤担持体511の表面における現像剤512を摩擦帯電させるようにしている。

【0085】そして、このように規制部材515により搬送量が規制されて摩擦帯電された現像剤512を上記の現像剤担持体511によって像担持体501と対向する現像領域に搬送し、この現像剤担持体511に電源515から現像バイアス電圧を印加して、現像剤担持体511の表面に保持された現像剤512を像担持体501に形成された静電潜像に供給して現像をおこなうようになっている。

【0086】像担持体501と所要間隔を介して対向する現像剤担持体511の表面に現像剤512を保持させて像担持体と対向する現像領域に導くと共に、現像剤担持体に交番電圧を印加させて現像を行なう現像装置において、現像剤担持体に印加させる交番電圧のピークピーク値 V_{pp} と、この現像剤担持体における導電性基体と上記の像担持体とが対向する間隔 D とが、一定の V_{pp}/D (kV/mm) の関係を満たすように、像担持体501と現像剤担持体511との間に振動電界が印加されるようになっている。

【0087】以下、さらに実施例を用いて説明する。

【0088】

【樹脂の製造例】(ポリエステル系樹脂H(L体)の製造例)温度計、攪拌器、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガラス製4つ口フラスコに、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、イソドデセニル無水コハク酸、テレフタル酸およびフマル酸を重量比82:77:16:32:30に調整して重合開始剤であるジブチル錫オキサイドとともに入れた。これをマントルヒーター中で窒素雰囲気下にて、220℃で攪拌しつつ反応させた。得られたポリエステル系樹脂H(L体)の軟化点は110℃、ガラス転移点は60℃、酸価は17.5KOHmg/gであった。

【0089】(ポリエステル系樹脂I(H体)の製造例)スチレンおよび2-エチレンヘキシルアクリレートと重量比17:3.2に調整し、重合開始剤であるジグミルバ-オキサイドとともに滴下ロートに入れた。一方、温度計、攪拌器、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガラス製4つ口フラスコに、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ア

16

ロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、イソドデセニル無水コハク酸、テレフタル酸、無水1,2,4-ベンゼントリカルボン酸およびアクリル酸を重量比42:11:11:11:8:1に調整して重合開始剤であるジブチル錫オキサイドとともに入れた。これをマントルヒーター中で窒素雰囲気下にて、135℃で攪拌しつつ、滴下ロートよりスチレン等を滴下した後、昇温して230℃で反応させた。得られたポリエステル系樹脂I(H体)の軟化点は150℃、ガラス転移点は62℃、酸価は24.5KOHmg/gであった。

【0090】ポリエステル樹脂の各種物性は以下のようにして測定した。

・樹脂のガラス転移点 T_g の測定

示差走査熱量計(DSC-200;セイコー電子社製)を用いて、リファレンスをアルミナとし、10mgの試料を昇温速度10℃/minの条件で20~120℃の間で測定し、メイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移点とした。

【0091】・樹脂の軟化点 T_m の測定

フローテスター(CFT-500;島津製作所社製)を用い、ダイスの細孔(径1mm、長さ1mm)、加圧20kg/cm²、昇温速度6℃/minの条件下で1cm²の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とした。

【0092】・酸価

酸価は、10mgの試料をトルエン50mlに溶解し、0.1%のブロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用いて、予め標定されたN/10の水酸化カリウム/アルコール溶液で滴定し、N/10水酸化カリウム/アルコール溶液の消費量から算出した値である。

【実施例】

【0093】製造例 Bk-1~20は欠番とする。

製造例 Bk-21

ポリエステル系樹脂H(L体)を40重量部、ポリエステル系樹脂I(H体)を60重量部、ポリエチレンワックス(800P;三井石油化学工業社製;160℃における熔融粘度5400cps;軟化点140℃)2重量部、ポリプロピレンワックス(TS-200;三洋化成工業社製;160℃における熔融粘度120cps;軟化点145℃;酸価3.5KOHmg/g)2重量部、磁性粒子(マグネタイト;EPT-1000;戸田工業社製)50重量部および負荷電制御剤としてクロム錯体(アイゼンスピロンブラックTRH;保土ヶ谷化学工業社製)2重量部をヘンシェルミキサーで充分混合し、二軸押出混練機で溶融混練後、冷却しその後、ハンマーミルで粗粉碎しジェット粉砕機で微粉碎した後、分散して体積平均粒径7.0μmのトナー粒径Bk-21を得た。

【0094】製造例 Bk-22

トナー粒子(Bk-21)100重量部に対して、疎水性

50

17

シリカ(TS-500:キャボジル社製)0.6重量部と、疎水性シリカ(AEROSIL 90G;日本アエロジル社製)のヘキサメチレンジシラザン処理品;BET比表面積 $65\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\text{pH}6.0$ 、疎水化度96%)1.2重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで(周速 $40\text{m}/\text{sec}$ 、60秒間)混合処理した後、図1に示す装置により、以下の条件で熱による表面改質を行ない、磁性トナー粒子(Bk-22)を得た。

【0095】(表面改質処理の条件)

現像剤供給部: テーブルフィーダー+振動フィーダー
分散ノズル: 4本(全周に対して、各90度の対称形配置)

噴出角度: 30°
熱風風量: $800\text{L}/\text{min}$
分散風量: $55\text{L}/\text{min}$
吸引風量: $-1200\text{L}/\text{min}$
分散濃度: $100\text{g}/\text{m}^3$
処理温度: 300°C
滞留時間: 0.5秒
冷却風温度: 15°C
冷却水温度: 10°C

【0096】製造例 Bk-23~25

トナーの製造例Bk-22において、熱処理時の処理温度を170、250、350に変更する以外は、同様の方法組成により、トナー粒子Bk-23~25を得た。

【0097】製造例 Bk-26

トナー粒子(Bk-21)100重量部に対して、疎水性シリカ(RX200;日本アエロジル社製;BET比表面積 $140\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\text{pH}7.0$)1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで(周速 $40\text{m}/\text{sec}$ 、180秒間)混合処理した後、図1に示す構成を有する瞬間加熱装置により、以下の条件で熱による表面改質を行い、磁性トナー粒子(Bk-26)を得た。

【0098】(表面改質処理の条件)

現像剤供給部: テーブルフィーダー
分散ノズル: 2本(全周に対して、対称形配置)
噴出角度: 45°
熱風風量: $620\text{L}/\text{min}$
分散風量: $68\text{L}/\text{min}$
吸引風量: $-900\text{L}/\text{min}$
分散濃度: $150\text{g}/\text{m}^3$
処理温度: 300°C
滞留時間: 0.5秒
冷却風温度: 30°C
冷却水温度: 20°C

【0099】製造例 Bk-27~29

トナーの製造例Bk-26において、熱処理時の処理温度を170、250、350に変更する以外は、同様の方法組成により、トナー粒子Bk-27~29を得た。

【0100】製造例 Bk-30

18

スチレン60重量部、 n -ブチルメタクリレート35重量部、メタクリル酸5重量部、2-2アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.5重量部、低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P;三洋化成工業社製)3重量部、磁性粒子(フェライト粒子;MFP-2;TDK社製35重量部およびクロム錯体(アイゼンスピロンプラックTRH;保土ヶ谷化学工業社製)をサンドスターラーにより混合して重合組成物を調整した。この重合組成物を濃度3重量%のアラビアゴム水溶液中で攪拌機TKオートホモミキサー(特殊機化工業社製)を用いて回転数5000rpmで攪拌しながら、 60°C で6時間重合反応させ、平均粒径 $6.8\mu\text{m}$ の球状粒子を得た。球状粒子の浮過/水洗を3回繰り返した後、浮過物を 35°C 、30%RHの環境下にて風乾し、トナー粒子Bk-30を得た。

【0101】製造例 Bk-31

トナーの製造例Bk-24において、熱処理前の流動化剤の処理の量を疎水性シリカ(TS500:キャボジル社製)0.6重量部と疎水性シリカ(AEROSIL90G:日本アエロジル社製)のヘキサメチレンジシラザン処理品(BET比表面積 $65\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\text{pH}6.0$ 、疎水化度96%)0.6重量部を使用する以外は同様にしてトナー粒子Bk-31を得た。

【0102】製造例 Bk-32

トナーの製造例Bk-31において、熱処理後の外添剤を疎水性シリカ(TS500:キャボジル社製)0.5重量%とおよび中径のチタン酸ストロンチウム0.5重量%とする以外は同様にしてBk-32を得た。

製造例 Bk-33

トナーの製造例Bk-29において、熱処理前の流動化処理(前処理)で疎水性シリカ(RX200:日本アエロジル社製;BET比表面積 $140\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\text{pH}7.0$)を2.0重量部添加する以外は同様の組成・方法でそれぞれトナーBk-33を得た。

【0103】以上のようにして得られたトナーおよびキャリアについて、前処理条件、熱処理条件、処理温度、後処理条件、樹脂軟化点、平均円形度、円形度標準偏差(SD)、トナー体積平均粒径(Dt)(μm)、体積平均粒径の2倍以上の粒子の含有割合($>2D(\text{wt}\%)$)、体積平均粒径の $1/3$ 以下の粒子の含有割合($<1/3D(\text{pop}\%)$)、トナー表面形状性(D/d50)、比表面積(S)、真密度、かさ密度/真密度、付着応力を表1にまとめた。

【0104】なお平均粒径、その分布に付いては、コールタマルチサイザーII(コールタカウンタ社製)を用い、アバチャーチューブ径 $50\mu\text{m}$ で測定した。キャリアの粒径はコールタマルチサイザーII(コールタカウンタ社製)を用い、アバチャーチューブ径 $150\mu\text{m}$ で測定した。

【0105】平均円形度、SD値については、フロー式

粒子像分析装置（FPIA-2000：東亜医用電子社製）を用いて水分散系で測定した。

*を用いて測定した。

【0107】

【0106】かさ密度および付着応力は後述のシリカ流動化剤を添加後アグロボット（ホソカワミクロン社製）*

【表1】

磁性 トナー	前処理 TS500/ # 90 HMDS	熱 処理 装置 条件	熱 処理 温度	後処理 R974/チタニ ウム	円形度 平均円形度標準偏差 S D	粒径 D 5 0 μ m	>2D(重量%)	<1/3D(個数%)	比表 面積	真 密度	D/d50	かさ密度 /密度	付着応力	
実施例 1 Bk-22	0.6/1.2	1	300	0.5/0.5	0.976	0.035	7.1	0.1	3.8	1.41	1.9	0.32	32.5	4.8
実施例 2 Bk-24	0.6/1.2	1	250	0.5/0.5	0.955	0.039	7.2	0.1	3.8	1.68	1.9	0.26	30.5	5.3
実施例 3 Bk-25	0.6/1.2	1	350	0.5/0.5	0.986	0.029	7.3	0.1	2.8	1.16	1.9	0.37	34.9	4.6
実施例 4 Bk-31	0.6/0.6	1	250	0.5/0.5	0.954	0.025	7.2	0.1	3.8	1.70	1.9	0.26	30.1	5.7
実施例 5 Bk-32	0.6/0.6	1	250	TS500/チ タニウム 0.5/0.5	0.954	0.025	7.2	0.1	3.8	1.97	1.9	0.22	30.4	5.6
比較例 1 Bk-21	—	—	—	0.5/0.5	0.934	0.045	7.0	0.1	4.6	3.11	1.9	0.15	24.1	13.6
比較例 2 Bk-23	0.6/1.2	1	170	0.5/0.5	0.938	0.042	7.1	0.1	4.4	2.37	1.9	0.19	27.1	11.8
比較例 3 Bk-26	RX200=1.0	2	300	0.5/0.5	0.939	0.049	7.8	1.7	3.6	1.50	1.9	0.27	29.6	8.9
比較例 4 Bk-27	RX200= 1.0	2	170	0.5/0.5	0.936	0.050	7.3	0.2	4.4	2.65	1.9	0.16	25.5	11.8
比較例 5 Bk-28	RX200=1.0	2	250	0.5/0.5	0.950	0.047	7.5	0.7	3.7	1.75	1.9	0.24	27.8	10.1
比較例 6 Bk-29	RX200=1.0	2	350	0.5/0.5	0.927	0.055	9.3	4.1	2.6	1.22	1.9	0.28	28.0	8.3
比較例 7 Bk-30	懸濁重合			0.5/0.5	0.986	0.038	6.8	0.5	4.2	3.04	1.7	0.17	30.3	9.1
比較例 8 Bk-33	RX200=2.0	2	350	0.5/0.5	0.931	0.051	9.1	3.8	2.9	1.2	1.9	0.29	28.3	8.1

【0108】以上のようにして得られたトナー粒子に疎水性シリカ（R-974；日本アエロジル社製）0.5※50（350nm，BET比表面積9m²/g）を加えて混

※重量%、および中径のチタン酸ストロンチウム微粒子

21

合し、得られたトナーを下記評価に供した。

【0109】上記図3の構成を有する現像機を内蔵するシステム速度200m/sに改造した複写機(Di33;ミノルタ社製)の改造機(1成分現像用の現像機に金属スリーブを搭載している)を用いて評価を行った。結果を下記表2に示す。

【0110】トナー飛散

高温高湿環境(HH環境)(30℃、85%)下、および低温低湿(LL環境)(10℃、15%)下でB/W30%画像を1000枚複写し、その間のスリーブ上からのトナー飛散量(トータル量)を吸引法にて測定し、以下のようにランク付けした。

【0111】○: HH環境、LL環境の多い方のトナー飛散量が5mg/K以下、

△: HH環境、LL環境の多い方のトナー飛散量が5~15mg/K、

×: HH環境、LL環境の多い方のトナー飛散量が15mg/K以上、

【0112】トナー飛散量については、通常環境(NN環境)23℃、50%)下で30000(30K)枚の複写後に付いても同様に評価し、以下のようにランク付けした。

【0113】○: トナー飛散量が5mg/K以下、

△: トナー飛散量が5~10mg/K、

×: トナー飛散量が10mg/K以上、

【0114】薄層状態

NN環境下でB/W30%画像を10枚複写後(初期)および30000枚複写後について、スリーブ上の薄層状態を目視観察し、以下のようにランク付けした。

○: 均一でムラがない薄層が形成されている;

△: 若干ムラがあるが、実用上問題がない;

×: ムラがある。

【0115】

【表2】

22

	磁性トナー	トナー飛散		薄層状態	
		L/L	N/N	N/N	
		H/H	N/N	初期	耐久後
実施例1	Bk-22	○	○	○	○
実施例2	Bk-24	○	○	○	○
実施例3	Bk-25	○	○	○	○
実施例4	Bk-31	○	○	○	○
実施例5	Bk-32	○	○	○	○
比較例1	Bk-21	×	×	○	×
比較例2	Bk-23	×	×	○	×
比較例3	Bk-26	×	×	○	×
比較例4	Bk-27	×	×	△	×
比較例5	Bk-28	×	×	△	×
比較例6	Bk-29	×	×	×	×
比較例7	Bk-30	○	×	○	×
比較例8	Bk-33	×	×	×	×

【発明の効果】本発明の磁性トナーは、表面平滑性は非常に高く細孔や割れも少なく、かつトナー同士の凝集を低減することができる。またトナー搬送を薄層で行うことができるので、トナー飛散の問題もない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 瞬間的加熱処理を行なうための装置の概略構成図。

【図2】 図1の装置における試料噴射室の概略水平断面図。

【図3】 磁性トナー現像方法を実施する現像装置の概略構成図。

【符号の説明】

101: 熱風発生装置

102、102'、102": 導入管

103: 試料噴射ノズル

104: 滞留した粉体

105: トナー粒子

106: 熱風噴射ノズル

107: 噴射室

108: 冷却風導入部

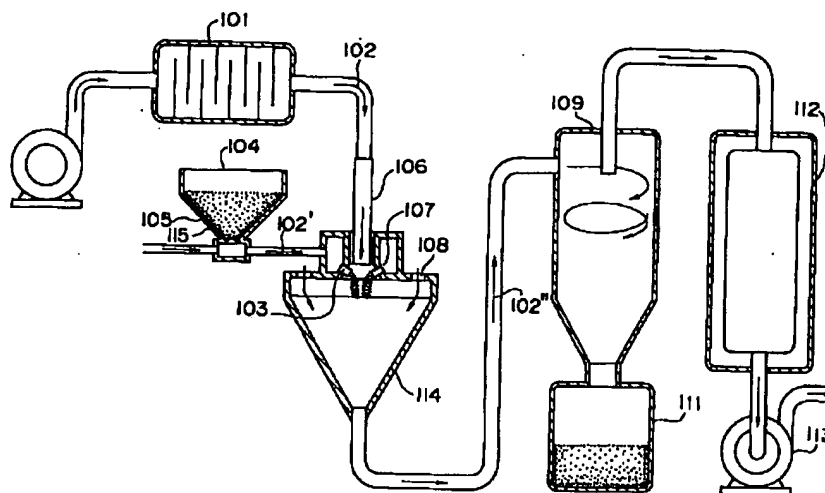
109: サイクロン

111: 製品タンク

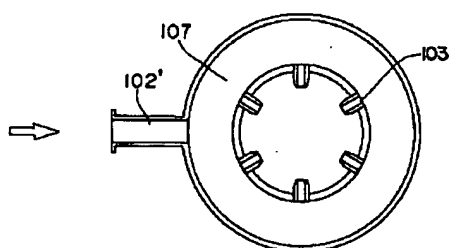
112: バグフィルター

113: ブローア

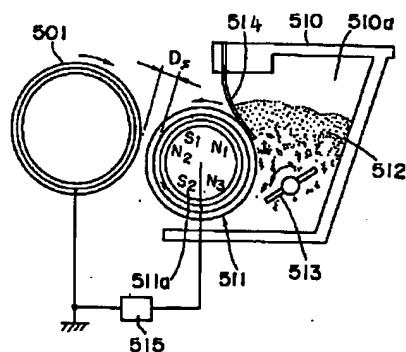
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 安野 政裕
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 筒井 主税
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 福田 洋幸
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内